

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-170561

(43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-364313

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : HAMAZAKI SHINICHI  
MITSUNAGA TOSHIKATSU  
WATANABE SHOJIRO

(54) ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous system secondary battery, which obtains a large charging and discharging capacity and a good cycle property for charging and discharging, and an electrode active material used in the battery.

SOLUTION: The electrode active material including a metal Si and a SiO<sub>x</sub> (x is more than 0 and less than 2) and comprising powder whose specific surface area is 50 m<sup>2</sup>/g or more, can occlude and discharge lithium ions. The nonaqueous system secondary battery has electrodes using the electrode material. It is preferable that the metal Si exists at least in the form of being coated with the SiO<sub>x</sub> and a dimension of the metal Si is 100 nm or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-170561

(P2002-170561A)

(43) 公開日 平成14年6月14日 (2002. 6. 14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

Z 5 H 0 2 9

10/40

10/40

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-364313(P2000-364313)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(72) 発明者 浜崎 真一

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 光永 敏勝

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 渡辺 祥二郎

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極活物質及び非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量が大で、高い充放電サイクル特性の得られる非水系二次電池と、それに用いられる電極活物質を提供する。

【解決手段】 金属 Si と SiO<sub>x</sub> (但し、0 < x < 2) を含み、比表面積 50 m<sup>2</sup> / g 以上の粉末からなることを特徴とするリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質である。また、この電極活物質を用いて構成された電極であり、この電極を有してなる非水系二次電池である。とくに、金属 Si と SiO<sub>x</sub> は、SiO<sub>x</sub> で被覆された金属 Si の形態で、少なくとも存在していることが好ましく、また金属 Si の大きさは 100 nm 以下であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属SiとSiO<sub>x</sub>（但し、 $0 < x < 2$ ）を含み、比表面積50m<sup>2</sup>/g以上の粉末からなることを特徴とするリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質。

【請求項2】 金属SiとSiO<sub>x</sub>は、SiO<sub>x</sub>で被覆された金属Siの形態で、少なくとも存在していることを特徴とする請求項1記載の電極活物質。

【請求項3】 金属Siの大きさが、100nm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の電極活物質。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の電極活物質が用いられてなることを特徴とする電極。

【請求項5】 請求項4記載の電極を有してなることを特徴とする非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液に非水系電解液を用い、負極及び正極にリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料を用いた非水系二次電池とそれに用いられる電極活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ノートパソコンや携帯電話の普及に伴い、小型の二次電池に対する需要が高まっている。なかでも、正極活物質に複合酸化物を、負極活物質に黒鉛などの炭素質材料や金属酸化物を用いたリチウムイオン二次電池は、その優れた特性と安全性により、活発な研究が行われている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】負極活物質に炭素質材料を用いた二次電池においては、その最大容量は372mAh/gであり、金属リチウムを用いた場合に比較して小さい。そこで、高い充放電容量を示すSiO<sub>x</sub>粉末を負極活物質とすることの提案（特開平10-284056号参照）があるが、SiO<sub>x</sub>は不可逆容量が大きく、十分なサイクル特性が得られないという問題がある。

【0004】そこで、本発明者らは、この問題を解消し、充放電容量が極めて大で、しかも高い充放電サイクル特性を示す、SiO<sub>x</sub>を電極活物質とする非水系二次電池について鋭意検討した結果、不可逆容量の問題は金属Siを主成分とすることによって解消でき、これに少量のSiO<sub>x</sub>を存在させるとサイクル効率が著しく向上することを見だし、本発明を完成させたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、金属SiとSiO<sub>x</sub>（但し、 $0 < x < 2$ ）を含み、比表面積50m<sup>2</sup>/g以上の粉末からなることを特徴とするリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極活物質である。とくに、金属SiとSiO<sub>x</sub>は、SiO<sub>x</sub>で被覆された金属

Siの形態で、少なくとも存在していることが好ましく、また金属Siの大きさは100nm以下であることが特に好ましい。

【0006】また、本発明は、上記電極活物質を用いて構成された電極であり、更にはこの電極を構成部品とした非水系二次電池である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0008】本発明で使用される電極活物質は、金属SiとSiO<sub>x</sub>（但し、 $0 < x < 2$ ）を含み、比表面積50m<sup>2</sup>/g以上の粉末からなるものである。金属Siの含有率に比例して電池の不可逆容量を減少させることができるが、その反面、サイクル特性が悪くなるので、金属SiとSiO<sub>x</sub>の合計に対する金属Siの含有率は50～95質量%であることが好ましい。一方、比表面積（窒素ガス吸着によるBET1点法）が50m<sup>2</sup>/g未満では、LiイオンとSiO<sub>x</sub>との接触が少なくなり、サイクル効率劣化の原因となる。

【0009】SiO<sub>x</sub>のx値が0であると、サイクル劣化が著しく、また2となると不可逆容量が大きくなる。好ましいx値は、0.1～1.4である。

【0010】本発明においては、金属SiとSiO<sub>x</sub>は、それらの全てを混合粉末の状態とするより、その一部又は全部がSiO<sub>x</sub>で被覆された金属Siの形態（SiO<sub>x</sub>被覆構造の金属Si）であることが好ましい。その理由は次の通りである。本発明者らは、SiO<sub>x</sub>を電極活物質とする非水系二次電池においては、初期の充放電時に、LiによってSiO<sub>x</sub>が還元されて表面にLi酸化物が形成され、このLi分は不可逆容量となり、その後SiとLiの可逆的な反応が起こると考えている。そして、このSiとLiの反応の際にSiの体積膨張・収縮が起こり、活物質の微粉化や、電極との剥離、導電経路の喪失等を招き、サイクル劣化に繋がる。ところが、SiO<sub>x</sub>被覆構造の金属Siを用いると、表面のLi酸化物が体積膨張・収縮を抑制するので、サイクル効率を向上させることができる。

【0011】SiO<sub>x</sub>による金属Si表面の被覆率には特に制限はないが、金属Siの表面積の20%以上、好ましくは50%以上、特に好ましくは80%以上であることが望ましい。

【0012】また、SiO<sub>x</sub>はアモルファスであることが望ましい。アモルファスはSiO<sub>x</sub>の網目構造が発達しているので、Liイオンの吸蔵・放出が起こりやすくなり、より高い充放電容量が得られる。

【0013】さらには、金属Siの大きさは、100nm以下であることが好ましい。金属Siの大きさがこれよりも大きいと、Liイオンの吸蔵放出に伴う体積の膨張・収縮が激しく、サイクル効率が悪化する恐れがある。

【0014】本発明において、 $\text{SiO}_x$ とは、 $\text{Si}$ と $\text{O}$ との質量比を、例えばFESEM/EDS（エネルギー分散型エックス線検出器、例えば日本電子社製）を用いて測定し、それをモル比に換算し、組成式 $\text{SiO}_x$ の化合物であるとみなしたときに、その $x$ 値が $0 < x < 2$ であり、しかもESCA分析（X線光電子分光法、例えば島津製作所作製「ESCA750」）を行ったときに、 $\text{Si}$ 及び $\text{SiO}_2$ とは異なる位置にピークを有する物質であると定義される。

【0015】 $\text{SiO}_x$ の合成には公知方法を用いることができる。その一例を示すと、金属 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ の単独又は混合物を反応器に充填し、 $1700^\circ\text{C}$ 以上に加熱しつつ、水素ガスのような還元性キャリアガスを供給して金属 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_x$ の混合ガスを発生させ、それを冷却して生成した粒子を捕集する方法、金属 $\text{Si}$ を反応器内に充填し、 $2000^\circ\text{C}$ 以上に加熱しつつ、水素のような還元性キャリアガスを供給して金属 $\text{Si}$ のガスを発生させ、これに上記方法で発生させた $\text{SiO}_x$ ガスを吹き付け、それを冷却して生成した粒子を捕集する方法、などである。 $\text{SiO}_x$ の比表面積は、キャリアガス流量を変えらることによって調整することができる。

【0016】本発明において、金属 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_x$ の比率は、混合粉末をHF洗浄したときの質量減を金属 $\text{Si}$ とし、その残部を $\text{SiO}_x$ と見なして算出される。また、 $\text{SiO}_x$ による金属 $\text{Si}$ の被覆状態と金属 $\text{Si}$ の大きさは、透過型電子顕微鏡（たとえば、日本電子製「JEM-2000FXII」）を用いて測定することができる。

【0017】本発明の電極活物質は、正極又は負極のいずれかの活物質として用いることができるが、負極活物質として用いることがより好ましい。負極活物質として用いた場合、正極活物質としては、一般的な $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物又は金属酸化物や、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （但し、 $M$ は一種類以上の遷移金属であり、通常、 $x$ 値は $0.05 \sim 1.0$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物、具体的にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム等が使用される。また、本発明の電極活物質を正極活物質として用いた場合、負極活物質としては $\text{Li}$ などの卑金属が用いられる。

【0018】本発明の電極は、上記本発明の電極活物質と導電剤との混合物を、結着剤を含む液体に分散してスラリーを調製し、それを金属箔からなる集電板に塗布・乾燥することによって、製造することができる。

【0019】結着剤としては、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン・ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、四フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化クロロブレン等が用いられる。

【0020】集電板としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、鉛、タングステン、チタン等、ないしこれらを成分とする合金の金属箔が使用される。金属箔の厚みは、薄いほうが好ましい。取り扱いの容易さより正極にはアルミニウムが、負極には銅が好まれて用いられる。

【0021】本発明の非水系二次電池は、従来の負極及び／又は正極のかわりに、本発明の電極を用いればよく、特別なことは必要でない。

【0022】その際の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキソゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体等が用いられる。また、電解質としては、リチウムのハロゲン化物、リチウムの過塩素酸塩、リチウムのチオシアン塩、リチウムのホウフッ化塩、リチウムのリンフッ化塩、リチウムの砒素フッ化塩、リチウムのアルミニウムフッ化塩、リチウムのトリフルオロメチル硫酸塩等が使用される。必要に応じて、セパレーター、端子、絶縁板等の部品が取り付けられる。

【0023】本発明の非水系二次電池の用途としては、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、携帯電話等の携帯用小型電子機器などである。

【0024】

【実施例】以下、実施例、比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0025】実施例1～3 比較例1

金属 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_2$ 粉末と $\text{SiO}_x$ の混合物を反応器内に充填し、 $2000^\circ\text{C}$ 程度で加熱して金属 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_x$ を含む混合ガスを発生させ、それを水素キャリアガスで系外に導き冷却し、表1に示される種々の粉末を製造した。なお、金属 $\text{Si}$ と $\text{SiO}_x$ の比率、比表面積、金属 $\text{Si}$ の大きさの調整は、原料比、加熱温度、水素キャリアガス供給速度を調整して行った。

【0026】得られた粉末の透過型電子顕微鏡（日本電子製「JEM-2000FXII」）による観察によれば、実施例1～3のいずれもは、 $\text{SiO}_x$ 被覆構造の金属 $\text{Si}$ を含み、90質量%程度の金属 $\text{Si}$ と10質量%程度の $\text{SiO}_x$ で構成されていた。 $\text{SiO}_x$ 被覆構造の金属 $\text{Si}$ における $\text{SiO}_x$ 被覆率は、表1に示すとおりに算出された。なお、表1に示された $\text{SiO}_x$ の $x$ 値は、得られた粉末全体の値である。

【0027】得られた粉末を負極活物質として用い、アセチレンブラック（導電剤）と混合した後、PVDF（ポリフッ化ビニリデン：結着剤）を含む溶液に分散させ、電極活物質とアセチレンブラックとPVDFがそれぞれ45%、40%、15%のスラリーを調製し、それ

を銅箔（集電板）に塗布・乾燥して電極（負極）を作製した。

【0028】正極として金属リチウムを用い、エチレンカーボネート／ジメチルカーボネートを1／2の容積比で混合した溶液に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル濃度溶解させたものを電解液としてコイン型電池を作製し、充放電試験を行った。試験条件は、金属リチウムに対し、0～1.0V、定電流1.06A/g（負極活物質に3mgに対\*

\*して3.2mA）で行った。それらの結果を表2に示す。

【0029】表2において、不可逆容量（%）＝1サイクル目の放電容量×100／1サイクル目の充電容量 }、サイクル保持率（%）＝15サイクル目の放電容量×100／1サイクル目の充電容量、である。

【0030】

【表1】

|      | $\text{SiO}_x$<br>のx値 | 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 金属Si：<br>$\text{SiO}_x$ 比 | 金属Siの大きさ<br>(平均、nm) | $\text{SiO}_x$<br>被覆率(%) |
|------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|
| 実施例1 | 0.2                   | 143                               | 9：1                       | 87                  | 88                       |
| 実施例2 | 0.6                   | 138                               | 7：3                       | 76                  | 82                       |
| 実施例3 | 0.9                   | 145                               | 6：4                       | 90                  | 86                       |
| 比較例1 | 1.6                   | 50                                | 0：10                      | 189                 | 0                        |

【0031】

【表2】

|      | 1サイクル目<br>充電容量<br>(mAh/g) | 1サイクル目<br>放電容量<br>(mAh/g) | 20サイクル目<br>放電容量<br>(mAh/g) | 不可逆<br>容量<br>(%) | 20サイク<br>ル保持率<br>(%) |
|------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|----------------------|
| 実施例1 | 1966                      | 1680                      | 1219                       | 15               | 62                   |
| 実施例2 | 1878                      | 1497                      | 1420                       | 20               | 75                   |
| 実施例3 | 1785                      | 1392                      | 1267                       | 22               | 71                   |
| 比較例1 | 1174                      | 582                       | 505                        | 50               | 43                   |

【0032】

かも高い充放電サイクル特性の得られる非水系二次電池

【発明の効果】本発明によれば、充放電容量が大で、し 40 と、それに用いられる電極活物質が提供される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AK11 AL11 AL12 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ22 DJ08  
DJ16 EJ05 HJ05 HJ07  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07  
CA11 CA17 CB11 CB12 EA12  
FA17 FA18 HA05 HA07